

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-512704

(P2003-512704A)

(43) 公表日 平成15年4月2日(2003.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコード(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-531166(P2001-531166)
(86) (22) 出願日 平成12年10月17日(2000.10.17)
(85) 翻訳文提出日 平成14年4月18日(2002.4.18)
(86) 国際出願番号 PCT/US 00/28683
(87) 国際公開番号 WO 01/029919
(87) 国際公開日 平成13年4月26日(2001.4.26)
(31) 優先権主張番号 09/419,940
(32) 優先日 平成11年10月18日(1999.10.18)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 バル・イラン・ユニバーシティ
BAR ILAN UNIVERSITY
イスラエル国 52900 ラマト・ガン (番
地なし)
(72) 発明者 オウルバッシュ ドロン
イスラエル 51646 ブネイ ブラク 62
ウジール ストリート
(72) 発明者 ゴフエル ヨセフ
イスラエル 45263 ホッド ハシャロン
11/3 ハオラニム ストリート
(74) 代理人 弁理士 清原 義博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー、再充電可能、電気化学的セルの非水性電解液

(57) 【要約】

本発明は、以下の構成からなる電気化学セルで使用する
ための非水性の電解液を提供する。(a) 少なくとも一
種の有機溶媒、及び (b) 次式 1 (化 1) の化学式で示
される少なくとも一種の電解液活性塩

【化 1】 $M'^{+m} (Z R_n X_q -)_m$ (但し、式中、
M' はマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチ
ウム、及びナトリウムからなる群から選択される。Z は
アルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン、及びヒ素か
らなる群から選択される。R は以下の群、即ちアルキ
ル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル、及び
アミドからなる群から選択される基である。X はハロゲ
ン (I, Br, Cl, F) である。m=1~3 である。
Z=リン、ヒ素の場合、n=0~5 及び q=6 であり、
Z=アルミニウム、ホウ素の場合、n=0~3 及び q=4
である。) 挿入陰極、金属陽極、及び上述したタイプ
の電解液を含む、再充電可能であり、高エネルギーの密
度の電気化学セルも開示している。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の構成からなる電気化学セルで使用するための非水性の電解液。

(a) 少なくとも一種の有機溶媒、及び

(b) 次式1(化1)の化学式で示される少なくとも一種の電解液活性塩

【化1】



(但し、式中、 M' はマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウム、及びナトリウムからなる群から選択される。 Z はアルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン、及びヒ素からなる群から選択される。 R は以下の群、即ちアルキル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル、及びアミドからなる群から選択される基である。 X はハロゲン (I , Br , Cl , F) である。 $m = 1 \sim 3$ である。 $Z = \text{リン}$ 、ヒ素の場合、 $n = 0 \sim 5$ 及び $q = 6$ であり、 $Z = \text{アルミニウム}$ 、ホウ素の場合、 $n = 0 \sim 3$ 及び $q = 4$ である。)

【請求項2】 M' がマグネシウム、カルシウム、及びアルミニウムからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項3】 Z がアルミニウムであることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項4】 M' がマグネシウム及びカルシウムからなる群から選択されることを特徴とし、 Z がアルミニウムであることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項5】 M' がマグネシウム及びカルシウムからなる群から選択され、 Z がアルミニウムであり、 R 及び R' がアルキルであり、 m が2であり、及び n が1であることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項6】 M' がマグネシウムであり、 Z がアルミニウムであり、 R 及び R' がアルキルであり、 m が2であり、 n が1であることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項7】 有機溶媒がTHFを含み、 M' がマグネシウムであり、 Z がアルミニウムであり、 R 及び R' がアルキル基であり、 m が2であり、 n が1であ

ることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項8】 電解液活性塩が $Mg[BuAlCl_2]_2$ であることを特徴とする、請求項1の非水性電解液。

【請求項9】 以下の構成からなる電気化学セル。

(a) 金属陽極、

(b) 挿入陰極、及び

(c) 以下の構成からなる非水性電解液

0 少なくとも一種の有機溶媒、及び

1 次式2(化2)によって表わされる少なくとも一種の電解液活性塩

【化2】



(但し、式中、 M' はマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウム及びナトリウムから成る群から選択される。 Z は、アルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素からなる群から選択される。 R は、以下の群次、即ちアルキル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル、そしてアミドからなる基から選択される基である。 X はハロゲン (I 、 Br 、 Cl 、 F) である。 $m = 1 \sim 3$ である。 $Z =$ リン、アンチモン及びヒ素の場合、 $n = 0 \sim 5$ 及び $q = 6$ であり、 $Z =$ アルミニウム、ホウ素の場合、 $n = 0 \sim 3$ 及び $q = 4$ である。)

【請求項10】 前記電解液中の M' がマグネシウムとカルシウムから成る群から選択され、 Z がアルミニウムであり、 R 及び R' はアルキル基であり、 m は2であり、 n は1であることを特徴とする請求項9に記載の電気化学セル。

【請求項11】 前記挿入陰極がシェブレ相挿入陰極であることを特徴とする請求項9に記載の電気化学セル。

【請求項12】 前記シェブレ相挿入陰極が、次式3(化3)で示されることを特徴とする請求項11に記載の電気化学セル。

【化3】



(ただし、 $x = 0 \sim 1$ 、及び $y = 0 \sim 2$ である)

【請求項13】 前記金属陽極がマグネシウムであることを特徴とする請求項9

に記載の電気化学セル。

【請求項14】 前記金属陽極がリチウムであることを特徴とする請求項9に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(本発明の分野及び背景)

本発明は通常、挿入陰極で、非水性液体電解液を利用する電気化学セル、より具体的には、非水性液体電解液溶液、挿入陰極とマグネシウム陽極を利用する電気化学セルに関する。

種々の再充電可能な、高エネルギー密度の電気化学セルは知られている。そのようなセルは、遷移金属酸化物、もしくは、カルコゲニド陰極に活性的な材料、陽極に活性的なアルカリ金属、または、アルカリ金属挿入化合物及び非プロトン性有機、もしくは無機溶媒、または、重合体に溶けたアルカリを基礎とする塩を含む電気分解溶液からなる。

【0002】

理論的に、再充電可能なセルは無期限に充電し、放電することができる、しかしながら、実際はこのようなことの実行は達成することが不可能である。様々な陽極、陰極及び電解液の分解機構は複合的で、そして、一般的に文献で再検討される。

陰極の2つの基本的なタイプが周囲の温度において再充電可能な電池システムに適切である。液体の陰極は、反応が能力によって起こることを可能にして用いることができる。陰極活動が循環の経過上で高い状態を維持するように、陰極の表面上で生じる薄いフィルム、または、外皮が割れる傾向があるという点で、液体の陰極は、同じく有利である。陰極材料の運動性は、しかしながら、陽極との接触がセルをショートさせる点においてその傾向がある。このように、液体の陰極を持つ電気化学的セルは、陽極上で保護用の絶縁フィルムを必要とする。

【0003】

固形の陰極は、電解質において不溶解性でなければならない、そして、大幅に可逆的、そして速い方法において充電補佐イオンを受け取り、解放することができなければならない。この多種多様な固形の陰極の主な例は挿入陰極である。挿入化学は無機あるいは有機体のマトリックスの中にイオンあるいは中立の分子の挿入に焦点を合わせる。典型的な挿入陰極において、電気分解の溶解において溶け

た陽イオンは、無生物の基質構造に挿入される。

【0004】

特定の重要性を持っている挿入材料の1つのタイプはシェブレル相材料、あるいはシェブレル化合物として知られている。シェブレル化合物がモリブデンと硫黄、セレン、テルル等のカルコゲン、あるいはその混合から成り立つ不変の部分を含んでいる。不変の部分は一般に化学式 $M_o.T_n$ であり、Tはカルコゲンを表し、nは通常およそ8である。シェブレル相材料の独特な結晶構造は変更可能な、部分的に変更可能であるか、あるいは逆転不可能な方法で1つあるいはそれ以上の金属イオンの挿入を可能とする。挿入化合物の化学量論は特定の金属の特性によってMが挿入された金属を表し、そしてxを0（挿入された金属はなし）から4あるいはそれ以下まで変動することもできる $M_x.M_o.T_n$ として表すことができる。

【0005】

シェブレル化合物の中への金属イオンの挿入はエネルギーを解放する。過程は部分的に、あるいは完全に変更可能であるので、これらの化合物は電気化学セルで電極として特に適当である。例えば、リチウム、すなわち、主な挿入イオンは電気エネルギーの適用によってシェブレル化合物から取り除くことができる。エネルギーは再挿入で電気エネルギーとして解放される。

【0006】

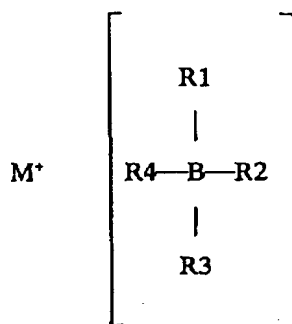
高エネルギー密度での陰極活性材料、再充電可能な電気化学的セルは、最も一般にアルカリ金属のような有効な金属から作られている適当な陽極に活性的な材料と対にしないでなければならない。しかしながら、特定の1対の陽極-陰極の効果は強く、電解液システムの性質によって影響を受ける。反応のために要素の間で時間が経てば劣化を起こすので、ある特定の非水電解液が特定の一組の陽極と陰極と一緒にうまく能力を発揮し、他の一組の陽極と陰極と一緒にでは効果的ではなく、あるいは際立ってそれほど有効ではないことが知られている。結果として、従来の技術の多くが独立した実体としてだけでなく、ユニットとして適切な電池システムの中で陰極に有効な材料、陽極に有効な材料として電解液に関連する。

【0007】

クレマン (Klemann) 等による米国特許第 4, 104, 451 号が、アルカリ金属陽極、カルコゲニド陰極、及び電解質系としての有機溶媒における、有機金属のアルカリ金属塩による可逆的電池を開示する。有機ボランを基礎とした、もしくはアルミニウムを基礎とした、陰イオンのアルカリ金属塩を含む非水性電解質系が開示される。

アルカリ金属の有機ボラン塩は式 4 (化 4)

【化 4】



によって表され、ヒガシ (Higashi) 等によって、米国特許第 4, 511, 642 号で開示され、そこで R1 - R4 はアルキル、アリール、アルケニル、シクロアルキル、アリル、複素環式及びシアノから選択された有機基であり、そして M⁺ がアルカリ金属イオンを示す。

【0008】

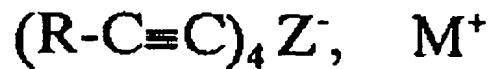
米国特許第 4, 139, 681 号は化学式 ZMR_sX_s を持つ電解液活性塩複合物を含むセルを説明し、そこで、Z はアルミニウムを含む群からの金属であり、R_s は、指定された有機ハロゲン基であり、X_s は、様々なハロゲン化物、アルキル基、アリール、アルカリル及びアラルキルの中から選択される。M はリチウムが好ましい実施例であるという状態で、アルカリ金属であるために指定される。

【0009】

アーマンド (Armand) 等により、米国特許第 4, 542, 081 号で電気化学ジェネレーターの固体の電解液材料の構成のための解決法が記載される。化合物は

式 5 (化 5)

【 化 5 】



であり、Z が、アルミニウムのような、4 配位に入ることができる 3 価の要素であり、そして R が非陽子供給体であるグループを表す。M はアルカリ金属であるということが指定される。

【 0 0 1 0 】

米国特許第 4, 1 0 4, 4 5 1 号、第 4, 5 1 1, 6 4 2 号、第 4, 1 3 9, 6 8 1 号及び第 4, 5 4 2, 0 8 1 号を含め、上記された従来技術は M がアルカリ金属であることを明記する。アルカリ金属陽極はアルカリ土類金属陽極より容易にイオン化するので、マグネシウムのようなアルカリ土類金属陽極の使用はリチウムのようなアルカリ金属の使用と比較して不利であるように見える。

更に再充電で、比較的純粋な状態において、電極上の沈澱物の形成なしで、セルは、放電の間溶けた陽極金属を再析出することが可能でなければならない。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、アルカリ電池には多数の不利な点がある。まず、アルカリ金属とリチウムが特に高価である。また、アルカリ金属は大いに反応的である。アルカリ金属はまた非常に燃えやすく、そして酸素あるいは他の有効な材料とアルカリ金属の反応のため、火を消すことが極めて難しい。リチウムは有毒で、その化合物は、ごく僅かな量でも厳しい生理学的な影響があると知られている。結論として、アルカリ金属の使用は、乾燥した部屋、特殊な装置、特殊な手順のような専門的な設備を必要とする。

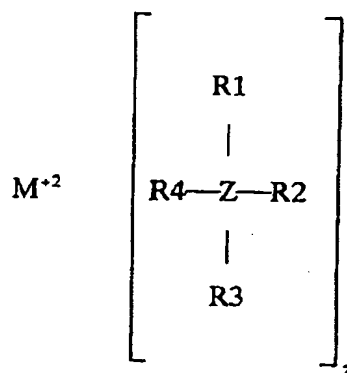
【 0 0 1 2 】

対照的に、マグネシウム金属とアルミニウム金属は処理をすることが容易であ

る。金属は反応的であるが、大いに安定性があるように、表面の速い不動態化を経験する。マグネシウムとアルミニウムの両方はアルカリ金属と比較して高価ではない。

ホフマン (Hoffman) 等により、米国特許第 4,894,302 号で、挿入陰極を持つ電気化学的セル、アルカリ土類金属陽極、有機溶媒及び電解活性を含む非水性液体の電解液が開示され、Z がホウ素あるいはアルミニウムであり、R1 ~ R4 が次の、アルキル基、アリール、アルカリル、アラルキル、アルケニル、シクロアルキル基、アリル、複素環式のアルキル基、及びシアンのグループから選択される基であり、M がマグネシウムのようなアルカリ土類金属を表す場合、有機金属のアルカリ土類金属塩は式 6 (化 6)

【化 6】



で表される。

基は電気化学的セルでの、ハロゲン化したような有効性あるいは上のグループの部分的にハロゲン化した派生物に関して電解液成分の電解質特性の上に有害な効果を持たない置換基で不活発に代用することができる。徹底的な管理が広い範囲の有機基とハロゲン化した有機基を明らかにするために行われる間は、別の不自然な種類に陰イオン (Z) の金属の種類を結び付けることは考慮されない。

【0013】

米国特許第 5,491,039 号で、Z がホウ素、アルミニウムあるいはチタン、R_s が多くの、代わりとなる、あるいは代わりとならない有機基、M がリチウム、ナトリウム、カリウムあるいはマグネシウム、c が 1 あるいは 2、n が 1 か

ら6の整数であるとき、式7(化7)

【化7】

$M_z (Z R_n)$

で表される固体の重合体基質及び有機金属イオンを含む固体の単相電解質を記載する。

米国特許第4,894,302号のように、広い範囲の有機基とハロゲン化した有機体が明らかにされたが、陰イオン(Z)の金属の種類を他の無機物の種類に接合することは公表されていない。

【0014】

米国特許第5,491,039号と米国特許第4,894,302号の両方がマグネシウムのようなアルカリ土類金属陽極を持っている電気化学セルを開示する。商業利用のために、しかしながら、そのようなマグネシウム電池は、本質的に再充電できなければならず、そして、適切な貯蔵寿命を持たなければならない。

1.5ボルトの電圧を支えることは、従来技術に基づいた通常の挿入陰極と電解液で問題であるか、あるいは不可能である。1.5ボルトで動くマグネシウム電池は、特に電解質分解、そして、双方の電極表面の外被/不動態化の傾向がある。

【0015】

それゆえ、これまでより安全で、よりきれいで、より丈夫で、効率的で、そして経済的である実用的な、再充電可能なマグネシウム電池の生産を可能とする、改善された非水性電解液は広く認識される必要性があり、有利な点を持つ。

【0016】

(発明の要約)

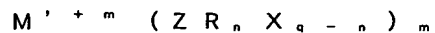
本発明は、電気化学セルで使用するための新しいタイプの電解液である。電解液の特性は高い導電率と Mg/Mg^{+2} に対し2Vを超えることができる電気化学的ウィンドを含む。適切なセル中の電解液の使用は、挿入している金属の十分に変更可能な析出を促進する。

【0017】

本発明の教義によると、電気化学セルには使用するための非水性電解液を提供

され、以下から構成される。：(a) 少なくとも1つの有機溶剤、(b) 式8 (化8) によって表される少なくとも1つの電解液活性塩：

【化8】



(ただし、M' は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウム及びナトリウムから成る群から選択される。Z は、アルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素から成る群から選択される。R は、以下の群、すなわちアルキル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル、そしてアミドからなる群から選択される基を表わす。X はハロゲン (I、Br、Cl、F) である。m = 1 ~ 3 である。Z = リン、アンチモン及びヒ素の場合、n = 0 ~ 5、q = 6 である。および Z = アルミニウム及びホウ素の場合、n = 0 ~ 3、q = 4 である。)

【0018】

後述される本発明の更により好ましい実施例によると、本発明に係る電解液は前記電解液及び適切な陽極-陰極対で構成された特定の電気化学セルに組み入れられる。

【0019】

好ましい実施例の更なる特徴によると、1つのそのような適切な陽極-陰極の組はマグネシウム金属陽極とマグネシウム挿入化合物陰極である。

【0020】

さらにもう1つの望ましい実施例において、マグネシウム挿入化合物陰極は、式9 (化9)

【化9】



のマグネシウムシェブレル挿入陰極であり、ここで x = 0 ~ 1、及び y = 0 ~ 2 である。

【0021】

本発明は首尾良く現在周知の電解液の欠点に取り組み、そして1.5ボルトを超える名目上の電圧を備えた、実行可能、再充電可能なマグネシウム電池の生産のための基礎を提供する。

【 0 0 2 2 】

(好適な実施形態の説明)

ほんの一例として、添付の図面を参照することで、本発明がここで説明される。

本発明は電気化学セルで使用するための新しいタイプの電解液に関する。この電解液の特性は、高い導電率と Mg / Mg^{+2} に対し 2 V を超過することができる電気化学的ウインドを含んでいる。適切なセルにおけるこの電解液の使用は、陽極電流集電装置におけるマグネシウム金属の実質的に可逆的な析出、及び陰極材料中におけるマグネシウムの可逆的な挿入を促進する。

【 0 0 2 3 】

アルカリ金属は直ちにイオン化されるが、他の金属陽極の使用、例えば、マグネシウム又はアルミニウムは有利であると決定された。マグネシウム及びアルミニウムは、アルカリ金属に比べて非常に安い。アルカリ金属は極めて反応が早く、非常に燃え易く、アルカリの火は消火することが極めて困難である。リチウムは特に有毒であり、その化合物は、極めて少量でさえ生理学的な影響を与えることで知られている。その結果、アルカリ金属の使用は、専門的な施設、例えばドライルームや、専門的な設備及び専門的な手続きが要求される。

【 0 0 2 4 】

マグネシウム及びアルミニウムは、反応が早い。しかし、あらゆる実用的な目的のために、金属が高度に安定化しているように、急激な表面の不動態化を経験する。マグネシウム及びアルミニウムは利用可能で、安価であり、無毒性であり、無害であり、共に作業がし易い。またそういうものとして、電気化学セル及び特に電解質溶液に極めて望ましい原材料である。

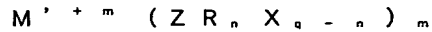
【 0 0 2 5 】

マグネシウムを基礎とする一次電気化学セルは知られているが、そのようなセルは再充電可能ではなく、もっぱら軍用に用いられている。従来の技術による普通の挿入陰極及び電解液では、1.5 V の電圧の維持は、問題がある又は不可能であった。1.5 V で作動するマグネシウム電池は、特に電解質分解、及び電極表面の外皮形成／不動態化の傾向がある。

【 0 0 2 6 】

本発明は、(a) 少なくとも一種の有機溶媒、(b) 次式 10 (化 10) によって示される、少なくとも一種の電解液活性塩、の(a)及び(b)から構成される電気化学セルで使用するための非水性の電解液を提供する。

【 化 1 0 】



(但し、M' は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウム及びナトリウムからなる群から選択される。Z はアルミニウム、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素からなる群から選択される。R は次の群、即ちアルキル、アルケニル、アリール、フェニル、ベンジル及びアミドから選択される基を表わす。X はハロゲン (I, Br, Cl, F) である。m = 1 ~ 3 である。Z = リン、アンチモン及びヒ素の場合、n = 0 ~ 5、q = 6 である。Z = アルミニウム及びホウ素の場合、n = 0 ~ 3、q = 4 である。)

【 0 0 2 7 】

上述したように、電解液の分解及び電極の被覆なしの 1.5 ボルトにおける可逆的な方法でセルは安定的に操作することができるので、本発明による電解液及び適切な陽極-陰極の組を備えたセルの電気化学ウインドウは 2 ボルトである。

【 0 0 2 8 】

本発明の好適な実施形態では、本発明による電解液は、金属陽極及び挿入陰極を備えた電気化学セルにおいて機能する。

【 0 0 2 9 】

電解液が不活性ではないか、又はそれが循環中で分解するために、ある非水性の電解液は、特定の陽極-陰極の組でよく機能し、他の陽極-陰極の組では効果がない又は著しく効果が劣ることが知られている。独立した実体だけでなく、適切な陽極-陰極の組を含むシステム内の 1 ユニットとして、電解液を処理するために、それは適切である。

【 0 0 3 0 】

それゆえ、以下に説明する本発明の好適な実施形態中のさらなる特徴によれば、本発明による電解液は、適切な陽極-陰極の組を含む特定の電気化学セルに組

み込まれる。

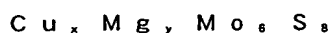
【0031】

マグネシウム、リチウム、アルミニウム及びカルシウムを含む電解質溶液のための陽極として様々な金属が適しており、特に適切な電池は、本発明による電解液、マグネシウム金属の陽極及びマグネシウム挿入化合物の陰極を含む。

【0032】

他の好適な実施形態では、マグネシウム挿入化合物の陰極は、次式11（化11）で示されるマグネシウム-シェブレル挿入陰極である。

【化11】



（但し、 $x = 0 \sim 1$ 及び $y = 0 \sim 2$ である。）

【0033】

本発明による改良された電解液を備えた電解槽の原理及び操作は、図面及びそれに伴う記載を参照することにより、より理解することができる。

【0034】

本発明の電解液の組成は、上述したように、有機溶媒及び、次式12（化12）で示されるような電気化学的に活性な有機金属塩を含む。

【化12】



この形式の有機金属塩類は、混合しても化学反応を起こさない有機金属ではない塩類、又は混合しても化学反応を起こさない他の形式の有機金属塩類と結合することができる。

【0035】

エーテル系溶媒、有機炭酸塩類、ラクトン系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒、脂肪族及び芳香族炭化水素系溶媒、及び有機ニトロ系溶媒を含む、多数及び多種類の有機溶媒が、本発明における電解液で使用するにふさわしい。より具体的には、ふさわしい溶媒は、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、THF、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエト

キシエタン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルファイト、スルホラン及びニトロメタンを含む。

【 0 0 3 6 】

本発明による電解質と共に使用される挿入陰極は、遷移金属の酸化物、カルコゲニド、及びハロゲン化合物、及びこれらの組み合わせが含まれる。より具体的には、遷移金属の酸化物は、 V_2O_5 、 TiS_2 、 MoS_2 、 ZrS_2 、 CoO 、 MnO_2 、 Mn_2O_4 、及びシェブレル相化合物を含むカルコゲニドを含む。

【 0 0 3 7 】

(実施例 1)

本発明に係る電解液と関連して使用するためのマグネシウムシェブレル挿入陰極は、ゲーケ (Goecke)、シェルホルン (Schoelhorn) ら (Inorg. Chem. 26, p. 1805 (1987)) によって開発された手順によって合成された。高純度の化学元素である硫黄、モリブデン及び銅は、4 : 3 : 1 の化学量論的比率で加えられた。充分な混合およびペレットへと圧縮の後、その混合物は、 10^{-5} トルの真空下で石英アンプルに密閉された。アンプルは炉に設置され、 $400^\circ\text{C}/\text{h}$ の割合で 450°C まで温度が上げられた。温度は24時間 450°C で維持された。再び、 $400^\circ\text{C}/\text{h}$ の割合で 700°C まで温度が上げられ、24時間 700°C で維持された。温度はそれから $120^\circ\text{C}/\text{h}$ の割合で 1050°C まで上げられ、48時間 1050°C で維持された。 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ の割合で室温まで冷却後、アンプルは叩き割られた。得られた硫化モリブデン銅 (Cu_2MoS_4) は、乳鉢と乳棒を使用して、微粉末にされた。

【 0 0 3 8 】

硫化モリブデン銅の粉末はこげつき防止の表面加工皮膜が加えられたカーボンブラック (CB) と混合された。できたペーストは、ステンレススチールメッシュに広げられ、圧縮された。形作られた合成電極は、室温で24時間、真空下で乾かされた。

【 0 0 3 9 】

その電極は、主基質 (Cu_2MoS_4) 中の銅イオンのうちのいくつかが削

除された電気化学的前処理をその後に行われた。銅の電気化学的放出は、アセトニトリル中の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ の1 M 溶液である非水性媒体中で行われた。削除は、電位の上限が制御された一定電流充電プロセスによって行われた。

【0040】

アセトニトリルでの完全な洗浄と、その次の電極の乾燥の後、充電-放電サイクルは、 Ag/Ag^+ 参照電極と対応する -1.6 V から 0.01 V の間の様々なスキャンの割合においてアセトニトリル中の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ の1 M 溶液中で実行された。著しい電気化学的酸化還元反応は、 Ag/Ag^+ に対し -1.219 V の主要酸化ピーク及び、 Ag/Ag^+ に対し -1.41 V の対応している主要還元ピークで観測された。挿入-放出プロセスに関連した充電は、それぞれ 71 mAh/g および 72 mAh/g であり、それは式13 (化13) 中の $y = 1.09 \sim 1.12$ に一致する。

【化13】

Cu_2O , Mg , Mo , S .

【0041】

挿入プロセスの化学と電気化学的可逆性は多数のサイクルについて立証された。

【0042】

(実施例2)

ここで図面を参照するが、図1 a および図1 b は、金電極を使用するテトラヒドロフラン (THF) 中のエーテルマグネシウム有機ハロゲンアルミン酸塩溶液の典型的な周期的ボルタンモグラムを表示するグラフである。

【0043】

図1 a は、金作用電極を使用した THF 溶液で得られた $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{Bu})_2$ の電位力学的反応を示す。 -1 V におけるピークはマグネシウム金属の析出により、また、 0.9 V 付近でのピークはマグネシウム金属の次の電気化学的分解液に起因する。このシステムで得られる電気化学的ウィンドは 2.6 V を超える。マグネシウム析出及び分解液のプロセスが完全に可逆的であることは、周期的ボルタンモグラムから明らかに明白である。

【 0 0 4 4 】

THF 溶液の $Mg (AlCl_3 BuEt)_2$ の電位力学的反応は、図 1 b で与えられる。0.4 V において生じる次のマグネシウム再融解ピークをもつ -0.3 V (Mg / Mg^+ に対し) からスタートするマグネシウム析出ピークを備えた電気化学的ウインドは 2.3 V 以上に及ぶ。前の場合のように、マグネシウム析出及び分解液のプロセスが完全に可逆的であることは周期的ボルタンモグラムから明白である。

【 0 0 4 5 】

上述の結果をホフマンらの米国特許第 4, 894, 302 号によって示唆された電解液で得られた結果と好意的に比較する。マグネシウムジブチルジフェニルボロネート ($Mg (BBu_2 Ph_2)_2$) を用いた比較研究で測定された従来技術有機ボラン塩類で得られた電気化学的ウインドは、約 1.8 ~ 1.9 V のみに及ぶ。本発明に係る電解液を用いて得られたより広い電気化学的ウインドは、電池のサイクル有効期間及びエネルギー密度の両方が、本質的に増加させられるような電解溶液のための改善された安定性を示し、より精力的な陰極要素の使用を許可する。

【 0 0 4 6 】

図 2 に提供される SEM 顕微鏡写真は、本発明に係る電解液および電気化学セルに対する異なるタイプのマグネシウム析出パターンを示す。図 2 a ~ 2 b は、電解液が THF 溶液中の $Mg (AlCl_3 Bu)_2$ である上記した電気化学セルと一致し、図 2 c ~ 2 d は、電解液が THF 溶液中の $Mg (AlCl_3 BuEt)_2$ である上記した電気化学セルと一致する。 $Mg (AlCl_3 Bu)_2$ をもつより広い電気化学的ウインドは、 $Mg (AlCl_3 BuEt)_2$ に対応して得られる。しかしながら、マグネシウムは球体として、あるいは球状のクラスターとして設置される。 $Mg (AlCl_3 BuEt)_2$ の場合には、塩は幾分より狭い電気化学的ウインドを提供するが、回転可能性が非常に増強されるようなマグネシウム金属析出はかなりより均質である。両方の電解液は、従来技術に係る電解液に対応する優れた電気化学的特性を表示する。

【 0 0 4 7 】

S E M顕微鏡検査と共に、元素分析がE D A X (X線蛍光によるエネルギー分散分析) によって行われた。元素分析は、マグネシウム金属の析出が実質上純粋であることを確認した。

【 0 0 4 8 】

(実施例 3)

電気化学セルは、シェブレル相陰極、マグネシウム金属陽極、およびT H F中のM g (A l C l ₂ B u E t)₂ 塩を含んでいる電解液から構成されて準備された。25.7 mgの陰極は、ステンレススチールメッシュに広げられたバインダーとして10重量%カーボンブラック及び10重量%P V D Fを含んでいる、銅を浸出したシェブレル相材料の混合物から作られた。その溶液は、T H Fの中の0.25モルのM g (A l C l ₂ B u E t)₂ 塩から準備された。陽極は、直径16 mm、厚さ0.2 mmの純粋なマグネシウム金属のディスクであった。セルは、ガラスファイバーから作られた紙セパレーターを備えたステンレススチール「コインセル」形状に包まれていた。セルは23.3ミリアンペア/グラムの電流密度を備えた標準の充電-放電で循環された。循環のための電位限度は完全に放電された状態での0.5 Vと完全に充電された状態での1.8 Vの間にあった。

【 0 0 4 9 】

電池は3か月以上続けて循環された。循環の優れた循環可能性は、図3から明らかに明白であり、サイクル340~345は最初の5つのサイクル(サイクル1~5)の隣りに示されている。循環の成果は実験の全体を通して強いままである。各放電において得られた充電密度は、陰極材料のグラム当たり61 m A hである。

【 0 0 5 0 】

(実施例 4)

本発明に係る電解液は、以下のように準備された：市販用、試薬等級M g B u₂ がヘプタンに溶かされた。市販用、試薬等級A l E t C l₂ は、モル比率に基づいてM g B u₂ 溶液に滴下方法で加えられた。その混合物は不活性ガスの下で48時間攪拌され、M g (B u₂ A l C l₂)₂ は溶液外で結晶化した。溶媒は

排出によって取り除かれた。エーテル溶剤は、(0 . 5 M 付近の) 飽和溶液を生産するために、有機マグネシウム塩に非常にゆっくり加えられた。

【 0 0 5 1 】

飽和された $Mg(Bu_2AlCl_2)$, 溶液のイオン導電率は、並列の電池配置において 1 0 0 k H z で $6.9 \times 10^{-3} S cm^{-1} mol^{-1}$ だった。

【 0 0 5 2 】

上記の記述は例として用いらただけであり、他の多くの実施例が本発明の趣旨および範囲内において可能なことが認識されるだろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 a 】

図 1 a は、金電極を使用したテトラヒドロフラン (T H F) におけるマグネシウム塩溶解液の代表的な周期的ボルタンモグラフを表わしたグラフである。

【 図 1 b 】

図 1 b は、金電極を使用したテトラヒドロフラン (T H F) におけるマグネシウム塩溶解液の代表的な周期的ボルタンモグラフを表わしたグラフである。

【 図 2 a 】

図 2 a は銅電極上における金属性マグネシウムの析出の異なる型を示した走査型電子顕微鏡 (S E M) の顕微鏡写真である。

【 図 2 b 】

図 2 b は銅電極上における金属性マグネシウムの析出の異なる型を示した走査型電子顕微鏡 (S E M) の顕微鏡写真である。

【 図 2 c 】

図 2 c は銅電極上における金属性マグネシウムの析出の異なる型を示した走査型電子顕微鏡 (S E M) の顕微鏡写真である。

【 図 2 d 】

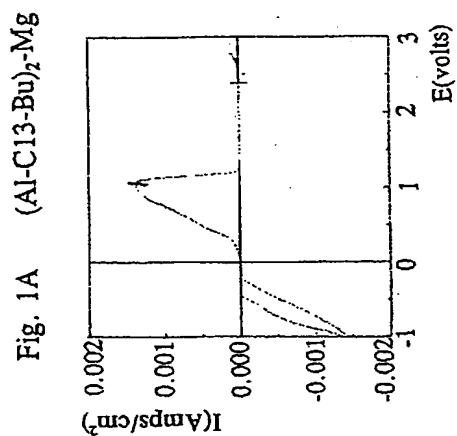
図 2 d は銅電極上における金属性マグネシウムの析出の異なる型を示した走査型電子顕微鏡 (S E M) の顕微鏡写真である。

【 図 3 】

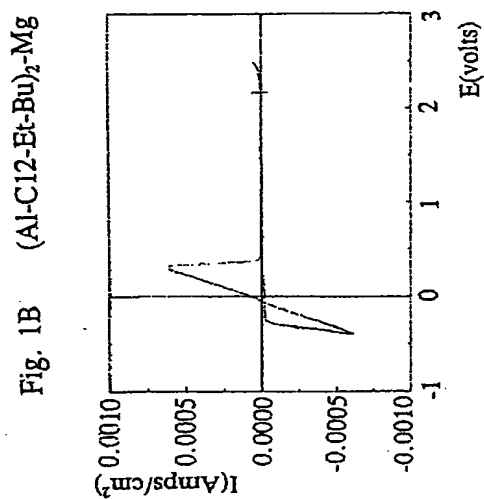
図 3 は、シェブレル相陰極、マグネシウム金属陽極、及び T H F 中に $Mg(A$

$\text{ICl}_2\text{BuEt})_2$ を含む電解液からなる電気化学セルの電圧パターンを示したグラフであり、その中で、340～345 サイクルは最初の5 サイクル（サイクル1～5）の次にプロットされている。

【 図 1 A 】

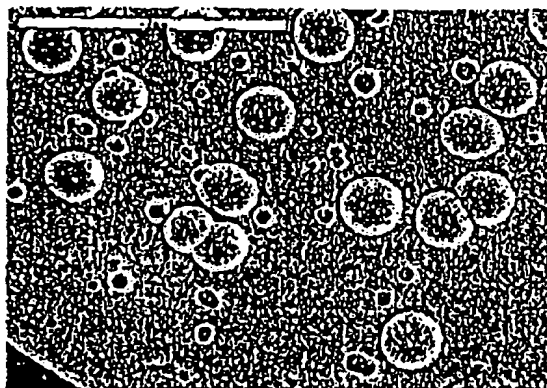


【 図 1 B 】



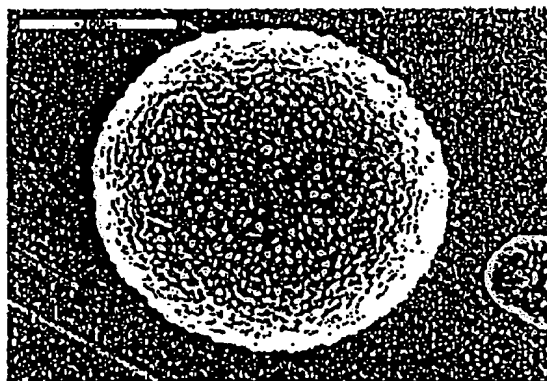
【 図 2 a 】

析出



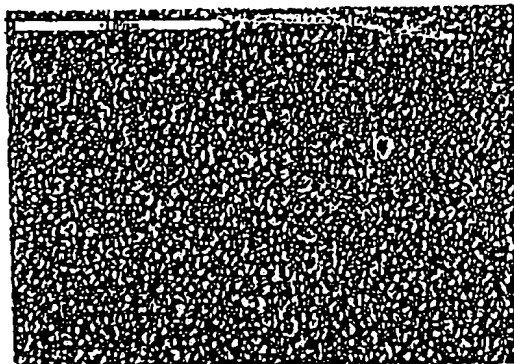
【 図 2 b 】

拡大



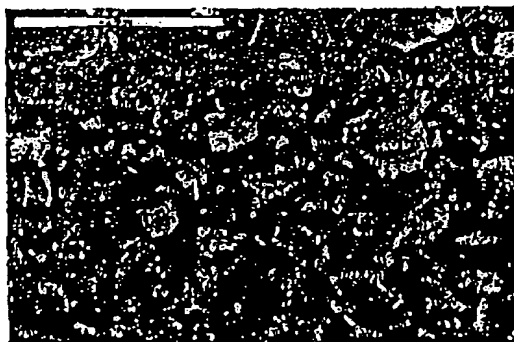
【 図 2 c 】

析出

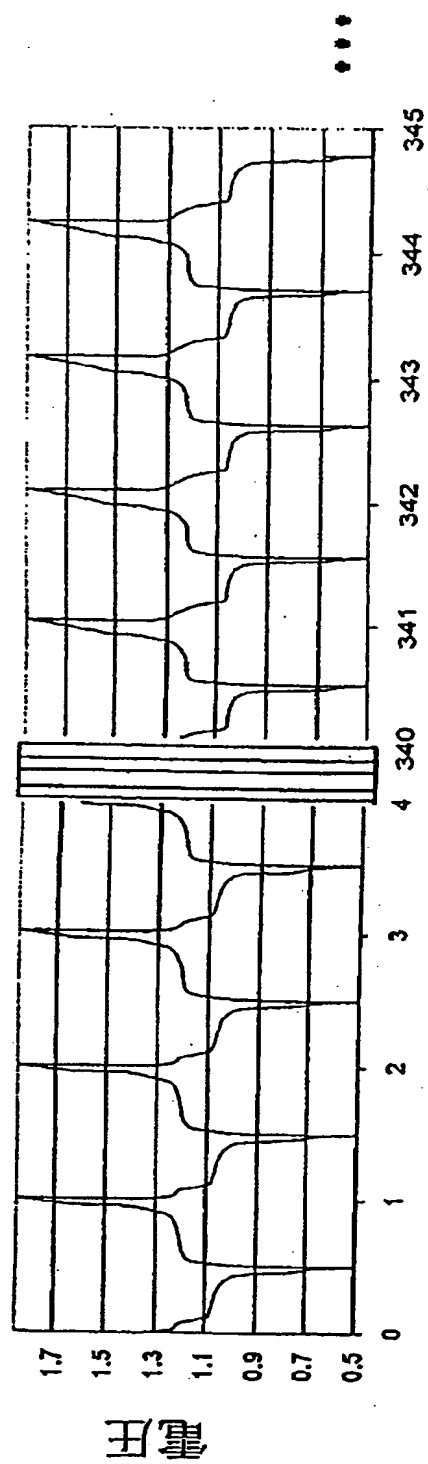


【 図 2 d 】

拡大



【 図 3 】



循環数

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/28683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : H01M 06/04, 10/26, 06/18, 04/58, 04/36, 04/58, 04/88; C01G 37/14

US CL : Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/324, 199, 206, 207, 306, 319, 321, 322, 323, 218.1, 220, 231.5; 423/61; 252/182.1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEST, EAST

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 5,491,039 A (SHACKLE) 2 February 1996, col. 3, lines 23-45; col. 7, lines 8-32.	1-10 and 13-14 --- 11
X --- Y	US 4,894,302 A (HOFFMAN et al) 16 January 1990, col. 4, lines 18-65; col. 5, lines 45-50; col 4, lines 52-60.	1-10 and 13-14 --- 11
Y	US 4,139,681 A (KLEMMAN et al) 13 February 1979, abstract.	1, 3, 9, 13-14
Y	US 4,104,450 A (WHITNEY et al) 1 August 1978, col. 2, line 48 to col. 3, line 32.	1, 3, 9, 14
Y	US 4,917,871 A (DAHN et al) 17 April 1990, abstract.	11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may show doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	A*	document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

29 DECEMBER 2000

Date of mailing of the international search report

26 JAN 2001

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

RAYMOND ALEJANDRO

Telephone No. (703) 305-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/28683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-223818 (WAKIHARA et al) 12 August 1994, abstract.	11
Y	JP 5-343065 (SUZUKI et al) 24 December 1993, abstract.	11
A	US 4,104,451 A (KLEMMANN et al) 1 August 1978.	1, 3, 9, 14.
A	US 4,542,081 A (ARMAND et al) 17 September 1985.	1, 3, 9, 14
A	US 5,849,432 A (ANGELL et al) 15 December 1998.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/28683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

429/324, 199, 206, 207, 306, 319, 321, 322, 323, 218.1, 220, 231.5; 423/61; 252/182.1

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 スケシュター アレキサンドラ

イスラエル 60190 ネベ モノソン 32
タマール ストリート

(72) 発明者 ツォンファ ル

イスラエル 52900 ラマト ガン バル
ーイラン ユニバーシティ デパートメン
ト オブ ケミストリー

(72) 発明者 ギズバール チャイン

イスラエル 75491 リション レジオン
2 ハスマダル ストリート

Fターム(参考) 5H029 AM02 AM07 AM11 HJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.